



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

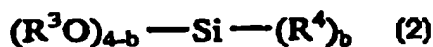
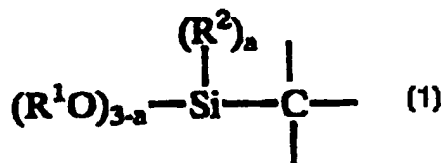
<p>(51) 国際特許分類 C09D 175/00, 183/06, B05D 7/24</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/46691</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月22日(22.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01663</p> <p>(22) 国際出願日 1998年4月10日(10.04.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/93265 1997年4月11日(11.04.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社(KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 玉井 仁(TAMAI, Hitoshi)[JP/JP] 〒676-0078 兵庫県高砂市伊保2丁目5-18-405 Hyogo, (JP) 井上正治(INOUE, Masaharu)[JP/JP] 〒657-0033 兵庫県神戸市灘区徳井町5丁目2-5-610 Hyogo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.) 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル4階 Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>

(54)Title: CURABLE COMPOSITION FOR TOPCOATING AND ARTICLES COATED THEREWITH

(54)発明の名称 上塗り塗料用硬化性組成物およびそれを塗布してなる塗装物

(57) Abstract

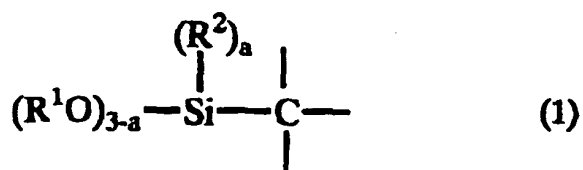
A curable composition for topcoating, exhibiting excellent stain resistance, tight adhesion, solvent resistance and impact resistance simultaneously. The composition can be obtained by blending 100 parts by weight of (A) an acrylic copolymer having a carbon-bonded reactive silyl group represented by general formula (1) (wherein R¹ is hydrogen or C₁-C₁₀ alkyl; R² is hydrogen, or a monovalent hydrocarbon group selected from among C₁-C₁₀ alkyl, aryl and aralkyl; and a is an integer of 0 to 2) and a hydroxyl group with 2 to 70 parts by weight of (B) a silicon compound represented by the general formula (2) (R³ O)_{4-b}-Si-(R⁴)_b (wherein R³ is a monovalent hydrocarbon group selected from among C₁-C₁₀ alkyl, aryl and aralkyl; R⁴ is a monovalent hydrocarbon group selected from among C₁-C₁₀ alkyl, aryl and aralkyl; and b is 0 or 1) or a partial hydrolyzate thereof and 0.1 to 20 parts by weight of (C) a cross-linking agent consisting of a compound having two or more isocyanate groups.



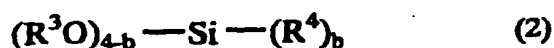
(57)要約

本発明の目的は、優れた耐汚染性と密着性、耐溶剤性、耐衝撃性を同時に有する上塗り塗料用硬化性組成物を提供することである。

本発明は、下記一般式(1)；



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 a は0～2の整数を示す)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基および水酸基を含有するアクリル系共重合体(A)100重量部に対して、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 b は0または1を示す)で表されるシリコン化合物および/またはその部分加水分解縮合物(B)2～70重量部と、架橋剤としてイソシアナート基を2個以上含有する化合物(C)0.1～20重量部とを配合してなる上塗り塗料用硬化性組成物である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	NO	ノルウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

明 細 書

上塗り塗料用硬化性組成物およびそれを塗布してなる塗装物

技術分野

本発明は、上塗り塗料用硬化性組成物に関する。さらに詳しくは、例えば金属、セラミックス、ガラス、セメント、窯業系成形物、無機質板、プラスチック、木材、紙、繊維などからなる建築物、家電用品、産業機器などの塗装に好適に使用しうる上塗り塗料用硬化性組成物、および、当該上塗り塗料用硬化性組成物を塗装した塗装物に関する。

背景技術

従来、窯業系組成物、コンクリートや鉄鋼などからなる建築物、建材などの産業製品などの表面を、例えば、フッ素樹脂塗料、アクリルウレタン樹脂塗料、アクリルシリコン樹脂塗料などの塗料で被覆することによって建築物などの外観をよくしたり、防食性や耐候性等を向上させたりしている。また、同時に近年の都市部を中心とした環境の悪化や美観・景観保護の意識の向上から上記の塗料に耐汚染性能を付与したものが開発上市されるようになってきている。

しかしながら、この中でアクリルシリコン塗料についてはその架橋形態によって、他の２種に比較して被塗物によっては密着性が不十分であり、塗り重ねによりちぢみを生じる場合、また、耐溶剤性が不足する傾向があるため、エポキシ系塗料が塗布された時ちぢみを生じる場合や、鋼板に塗布した場合に耐衝撃性が不十分な場合があった。

発明の要約

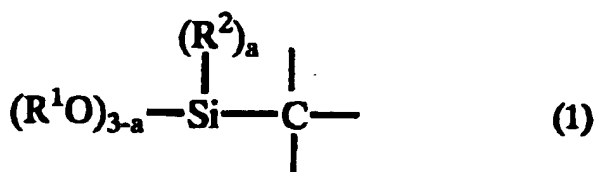
本発明者らは、前記のごとき実状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、特定の反応性シリル基と水酸基を必須成分として含有するアクリル系共重合体、特定のシリコン化合物、多官能性イソシアナート化合物、特定の硬化触媒を特定の割合で配合した組成物が常温または加熱下で硬化性を有し、該組成物からの塗膜が、アク

リルシリコン樹脂塗料からの塗膜と同様に優れた耐候性を有するとともに、優れた耐汚染性と密着性、耐溶剤性、耐衝撃性を同時に有することを見出した。

硬化触媒を予め混合して1液化組成物とした場合、経時変化により組成物の粘度が短時間で上昇し、塗料として使用できなくなるまでの時間が短くなっていた。

これまでは、イソシアナート化合物を用いた場合、硬化触媒を加えて1液化することが困難であったが、本発明に関わる硬化触媒を選択することによって、ようやく1液化が可能となった。

すなわち本発明は、下記一般式(1)



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 a は0～2の整数を示す)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基および水酸基を含有するアクリル系共重合体(A) 100重量部に対して、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 b は0または1を示す)で表されるシリコン化合物および/またはその部分加水分解縮合物(B) 2～70重量部と、架橋剤としてイソシアナート基を2個以上含有する化合物(C) 0.1～50重量部とを配合してなる上塗り塗料用硬化性組成物である。

前記アクリル系共重合体(A)は、分子内に一般式(1)で表される炭素原子

に結合した反応性シリル基を含有する単量体単位を 3 ～ 90 重量%含有する共重合体ことが好ましい。前記アクリル系共重合体 (A) は、重合成分として n-ブチルメタクリレート単位を含有する共重合体であることが好ましい。

前記上塗り塗料用硬化性組成物に対して、有機金属系化合物 (D) を硬化触媒として 0 ～ 20 重量部配合してなる上塗り塗料用硬化性組成物もまた、本発明の一つである。前記有機金属系化合物 (D) が、有機錫系化合物であることが好ましい。前記有機金属系化合物 (D) が、分子内に S 原子を含有する錫系化合物であることが好ましい。前記有機金属系化合物 (D) が、アルミキレート系化合物であることが好ましい。

前記上塗り塗料用硬化性組成物に対して、更に、メルカプト基含有炭化水素および／またはメルカプトシラン (E) を配合してなることが好ましい。

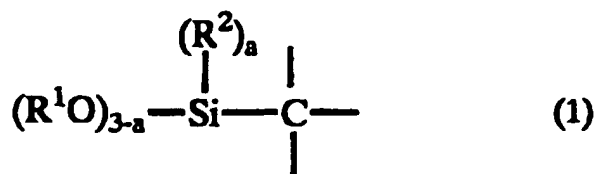
前記上塗り塗料用硬化性組成物を塗布してなることを特徴とする塗装物もまた本発明の一つである。

メタリック粉末および／または着色顔料を含有する塗料が塗布された塗布面にトップコートクリアー塗料が塗布されてなる塗装物であって、前記トップコートクリアー塗料が、前記上塗り塗料用硬化性組成物を主成分として含有する塗装物もまた本発明の一つである。

前記上塗り塗料用硬化性組成物と顔料との分散物を主成分とする塗料が塗布されてなる塗装物もまた本発明の一つである。

発明の詳細な開示

本発明の上塗り塗料用硬化性組成物には、湿分の存在下、室温で硬化性を有するベース樹脂として一般式 (1) :



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた 1 価の炭化水素基、 a は 0 から 2 の整数を示す) で表される炭素原子に結合した反応性シリル基および水酸基を有するアクリル系共重合体 (A) が含有される。

アクリル系共重合体 (A) は、その主鎖が実質的にアクリル系単量体が共重合した主鎖からなる (以下、主鎖が実質的にアクリル系共重合鎖からなるともいう) 共重合体であるため、得られる本発明の上塗り塗料用硬化性組成物から形成される塗膜の耐候性、耐薬品性などが優れたものとなる。

なお、前記アクリル系共重合体 (A) の主鎖が実質的にアクリル共重合鎖からなるとは、アクリル系共重合体 (A) の主鎖を構成する単位のうちの 50 % 以上、さらには 70 % 以上がアクリル系単量体単位から形成されていることを意味する。また、アクリル系共重合体 (A) は、反応性シリル基が炭素原子に結合した形式で含有されているため、塗膜の耐水性、耐アルカリ性、耐酸性などがすぐれたものとなる。

アクリル系共重合体 (A) において、一般式 (1) で表される炭素原子に結合した反応性シリル基の数は、アクリル系共重合体 (A) 1 分子あたり 2 個以上、好ましくは 3 個以上であることが、本発明の組成物から形成される塗膜の耐候性、耐溶剤性などの耐久性が優れるという点から好ましい。

前記一般式 (1) で表される反応性シリル基は、アクリル系共重合体 (A) の主鎖の末端に結合していてもよく、側鎖に結合していてもよく、主鎖の末端および側鎖に結合していてもよい。

前記一般式 (1) において、 R^1 は水素原子または炭素数 1 ～ 10、好ましくはたとえばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基などの炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。前記アルキル基の炭素数が 10 を超える場合には、反応性シリル基の反応性が低下するようになる。また、前記 R^1 がたとえばフェニル基、ベンジル基などのアルキル基以外の基である場合にも、反応性シリル基の反応性が低下するようになる。

また、前記一般式 (1) において、 R^2 は水素原子または炭素数 1 ～ 10、好ましくはたとえば前記 R^1 において例示された炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、たと

例えばフェニル基などの好ましくは炭素数6～25のアリール基およびたとえばベンジル基などの好ましくは炭素数7～12のアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基である。これらの中では、本発明の組成物が硬化性に優れるという点から炭素数1～4のアルキル基が好ましい。

前記一般式(1)において、 $(R^1O)_a$ は $3-a$ が1以上3以下になるように、すなわち a が0～2になるように選ばれるが、アクリル系共重合体(A)の硬化性が良好になるという点からは、 a が0または1であるのが好ましい。したがって、 R^2 の結合数は0～1であるのが好ましい。

一般式(1)中に存在する $(R^1O)_a$ または R^2 の数が2個以上の場合、2個以上含まれる R^1 または R^2 は同じであってもよく、異なってもよい。

前記一般式(1)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基の具体例としては、たとえば後述する反応性シリル基を含有する単量体に含有される基が挙げられる。

また、アクリル系共重合体(A)としては、合成の容易さの点から、その分子内に一般式(1)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基を含有する単量体単位を含有したものが好ましい。なお、アクリル系共重合体(A)中の前記単量体単位の含有割合は、本発明の組成物を用いて形成される塗膜の耐久性が優れる、強度が大きくなるという点から、3～90%、さらには10～70%、とくには10～50%であるのが好ましい。

前記アクリル系共重合体(A)に含有される一般式(1)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基を含有する単量体単位以外の単量体単位としては、後述するアクリル系単量体からの単位、後述する必要により用いられるその他の単量体からの単位が挙げられる。

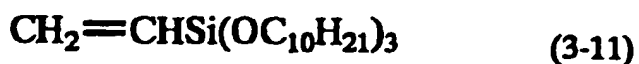
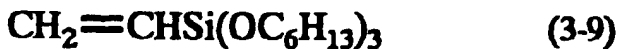
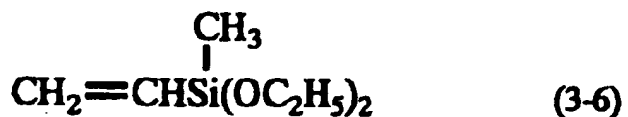
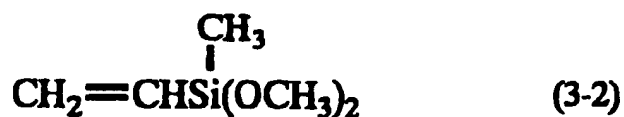
アクリル系共重合体(A)は、数平均分子量が、本発明の組成物を用いて形成される塗膜の耐久性などの物性が優れるという点から、1000～30000、なかんずく3000～25000であることが好ましい。

前記のごときアクリル系共重合体(A)は、単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

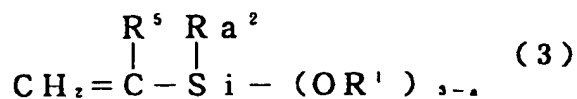
つぎに、アクリル系共重合体(A)の製法の一例について説明する。

アクリル系共重合体（A）は、たとえば重合性二重結合および炭素原子に結合した反応性シリル基を含有する単量体（以下、モノマー（A-1）という）、水酸基含有モノマーおよび／またはその誘導体（以下、モノマー（A-2）という）、（メタ）アクリル酸および／またはその誘導体（以下、モノマー（A-3）という）ならびに必要により用いられるその他の単量体を含有するものを重合することによって製造することができる。

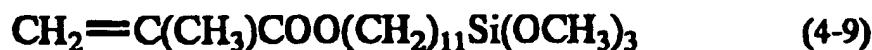
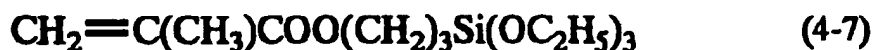
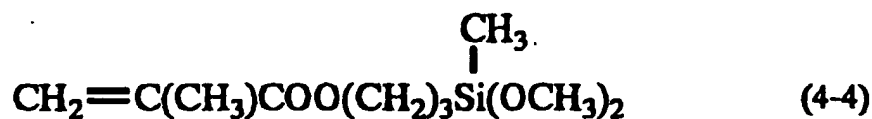
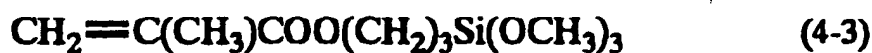
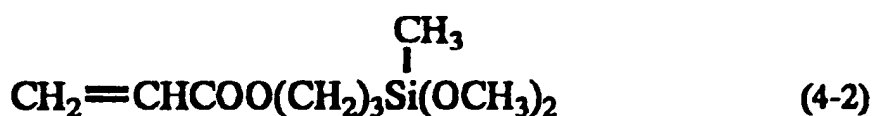
前記モノマー（A-1）の具体例としては、たとえば



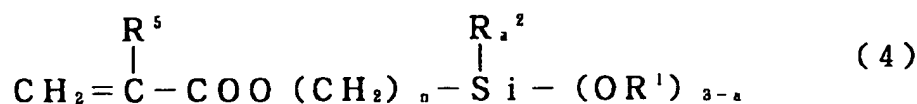
などの一般式 (3) :



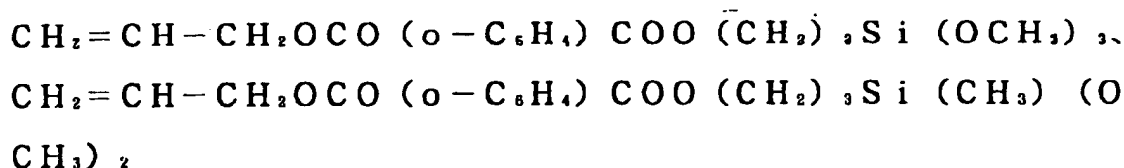
(式中、 R^1 、 R^2 、 a は前記と同じ、 R^5 は水素原子またはメチル基を示す) で表される化合物 ;



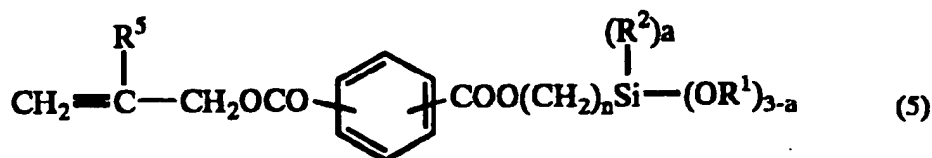
などの一般式 (4) :



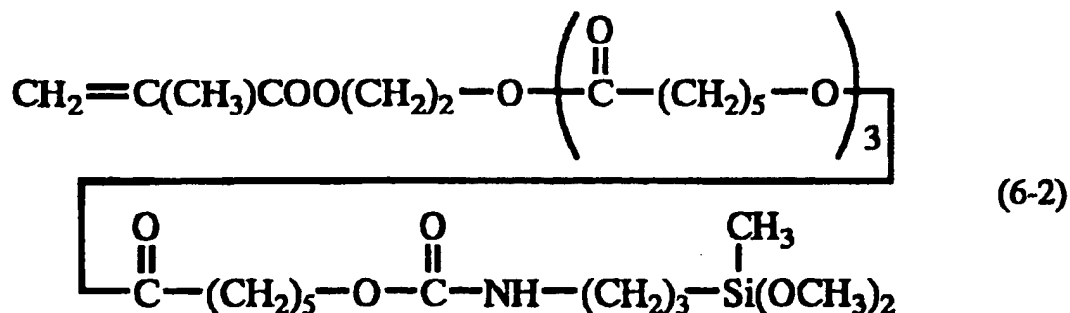
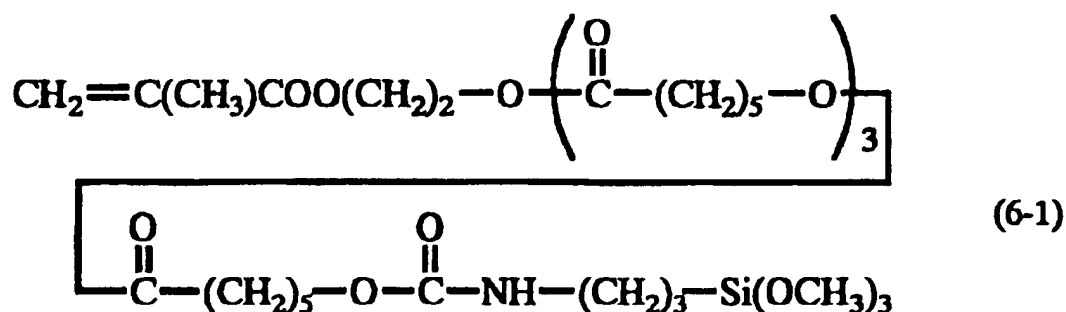
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 および a は前記と同じ、 n は1～12の整数を示す。) で表される化合物；



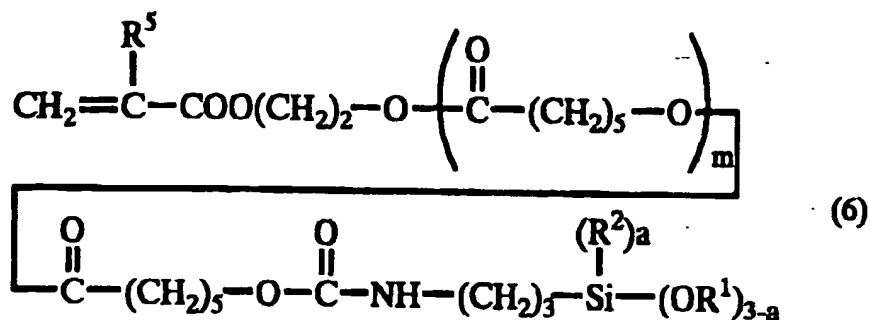
などの一般式(5)：



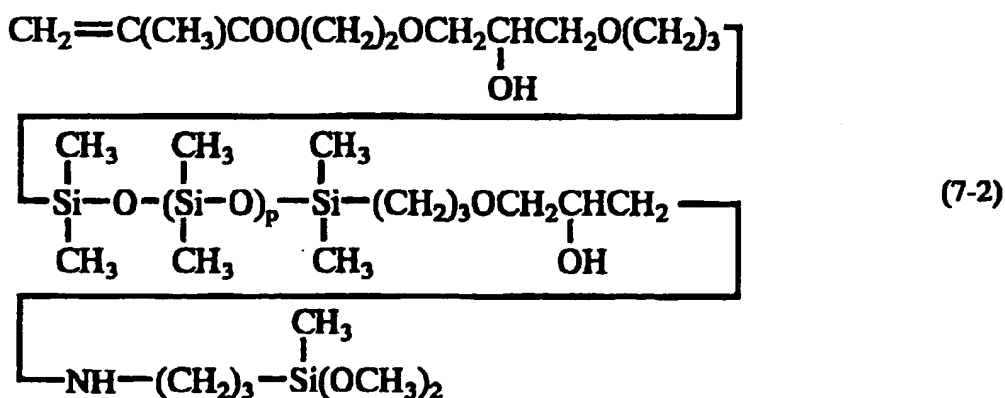
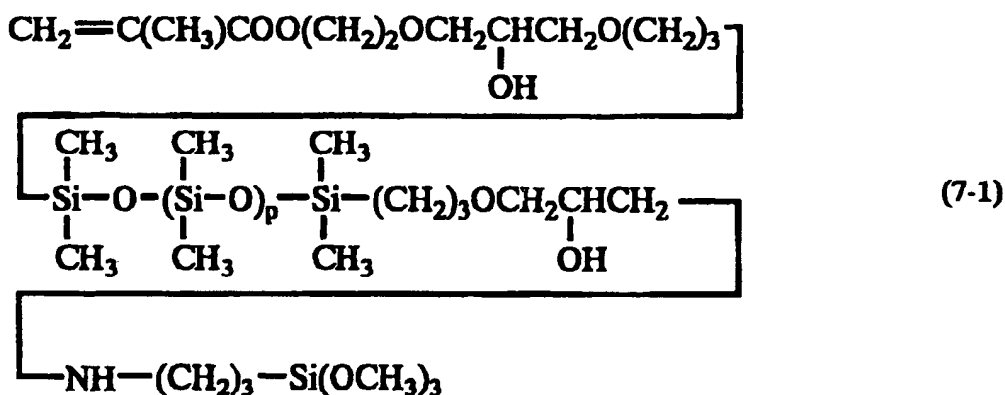
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^5 、 a および n は前記と同じ) で表される化合物；



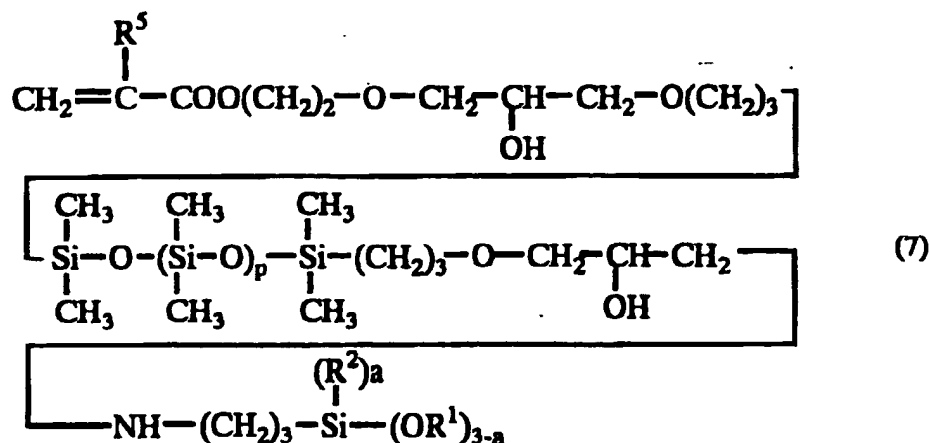
などの一般式(6)：



(式中、 R^1 , R^2 , R^5 , a は前記と同じ、 m は 1 ~ 14 の整数を示す。) で表される化合物 ;



(式中、 p は 0 ~ 20 の整数を示す。) などの一般式 (7) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^6 および a は前記と同じ、 q は0～22の整数を示す)で表される化合物や、炭素原子に結合した反応性シリル基をウレタン結合またはシロキサン結合を介して末端に有する(メタ)アクリレートなどがあげられる。これらの中では、共重合性および重合安定性、ならびに、得られる組成物の硬化性および保存安定性が優れるという点から、前記一般式(4)で表される化合物が好ましい。

これらのモノマー(A-1)は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。前記モノマー(A-1)は、前記のように、得られるアクリル系共重合体(A)中に一般式(1)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基を含有する単量体が3～90%、さらには8～70%、とくには11～50%含有されるように使用するのが好ましい。

前記モノマー(A-2)の具体例としては、たとえば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、4-ヒドロキシスチレンビニルトルエン、東亜合成社製のアロニクス5700、4-ヒドロキシスチレン、日本触媒社製のHE-10、HE-20、HP-1およびHP-20(以上、いずれも末端に水酸基を有するアクリル酸エステルオリゴマー)、日本油脂社製のブレンマーPPシリーズ(ポリプロピレング

リコールメタクリレート) プレンマーPEシリーズ(ポリエチレングリコールモノメタクリレート) プレンマーPEPシリーズ(ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールメタクリレート) プレンマーAP-400(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、プレナーAE-350(ポリエチレングリコールモノアクリレート) およびプレナーGLM(グリセロールモノメタクリレート)、N-メチロール(メタ) アクリルアミドなどの(メタ) アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類、水酸基含有化合物と ϵ -カプロラクトンとの反応により得られる ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシアルキルビニル系共重合体化合物Placcel FA-1、Placcel FA-4、Placcel FM-1、Placcel FM-4(以上ダイセル化学工業社製)、TONE M-201(UCC社製)、ポリカーボネート含有ビニル系化合物(具体例としては、HEAC-1(ダイセル化学工業社製)などが挙げられる。中でも2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ) アクリレートは、イソシアナートとの反応性に優れ、耐候性、耐薬品性、耐衝撃性が良好な塗膜が得られる点から好ましい。特に好ましくは、2-ヒドロキシエチル(メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ) アクリレートである。また、使用量としては、水酸基当量(OH基一つ当たりの樹脂の分子量)で300以上が好ましく、さらに、400以上が好ましく、特に、500以上が好ましい。

これらのアルコール性水酸基含有ビニル系共重合性化合物は単独で用いてもよく、2種類以上併用してもよい。

前記モノマー(A-3)の具体例としては、たとえばメチル(メタ) アクリレート、エチル(メタ) アクリレート、n-ブチル(メタ) アクリレート、イソブチル(メタ) アクリレート、tert-ブチル(メタ) アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ) アクリレート、ステアシル(メタ) アクリレート、ラウリル(メタ) アクリレート、ベンジル(メタ) アクリレート、シクロヘキシル(メタ) アクリレート、トリフルオロエチル(メタ) アクリレート、ペンタフルオロプロピル(メタ)

アクリレート、パーフルオロシクロヘキシル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、グリシジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、 α -エチル（メタ）アクリルアミド、N-ブトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド（メタ）アクリロイルモルホリン、アロニクスM-5700、マクロモノマーであるAS-6、AN-6、AA-6、AB-6、AK-6などの化合物（以上、東亜合成社製）、（メタ）アクリル酸のヒドロキシアルキルエステル類とリン酸またはリン酸エステル類との縮合生成物などのリン酸エステル基含有（メタ）アクリル系化合物、ウレタン結合やシロキサン結合を含む（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらのなかでは、得られるアクリル系共重合体（A）が後述する一般式（2）で表されるシリコン化合物および／またはその部分加水分解縮合物（B）との相溶性に優れるという点から、n-ブチルメタクリレートを含むことが好ましい。

これらのモノマー（A-2）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。なお、アクリル系共重合体（A）が、分子内に一般式（1）で表される炭素原子に結合した反応性シリル基を含有する単量体単位を3～90%含有し、n-ブチルメタクリレート単位を含有する場合には、これらを含む場合に得られるいずれの効果をも得ることができる。

前記モノマー（A-2）と（A-3）の使用量の合計は、用いるモノマー（A-1）の種類および使用量に応じて適宜調整すればよいが、通常用いる重合成分全量の5～90%、さらには30～85%、とくには50～85%であるのが好ましい。また、モノマー（A-1）の使用量としては重合成分の1～50%、さらには3～40%、特には、5～30%が好ましい。なお、モノマー（A-3）としてn-ブチルメタクリレートを用いる場合には、その使用量は用いる単量体の20～50%であることが、後述する一般式（2）で表されるシリコン化合物および／またはその加水分解縮合物（B）との相溶性および得られる硬化性組成物から形成される塗膜の各種特性のバランスが優れるという点から好ましい。

また、本発明においては、得られる本発明の組成物から形成される塗膜の耐候

性をさらに向上させる目的で、たとえば主鎖にウレタン結合やシロキサン結合により形成されたセグメント、モノマー（A-1）、モノマー（A-2）、モノマー（A-3）以外の単量体に由来するセグメントなどを、50%を超えない範囲でアクリル系共重合体（A）の製造時に導入してもよい。

前記モノマー（A-1）、モノマー（A-2）、モノマー（A-3）以外の単量体の具体例としては、たとえばスチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、スチレンスルホン酸、4-ヒドロキシスチレン、ビニルトルエンなどの芳香族炭化水素系ビニル化合物；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸などの不飽和カルボン酸、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などの塩；無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸の酸無水物、これら酸無水物と炭素数1～20の直鎖状または分岐鎖を有するアルコールまたはアミンとのジエステルまたはハーフエステルなどの不飽和カルボン酸のエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ジアリルフタレートなどのビニルエステルやアリル化合物；ビニルピリジン、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系化合物；イタコン酸ジアミド、クロトン酸アミド、マレイン酸ジアミド、フマル酸ジアミド、N-ビニルピロリドンなどのアミド基含有ビニル系化合物；2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、メチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、クロロプレン、プロピレン、ブタジエン、イソプレン、フルオロオレフィンマレイミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルスルホン酸などのその他ビニル系化合物などが挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。アクリル系共重合体（A）にはカルボキシル基またはアミノ基などの基が含まれていてもよく、その場合には、硬化性、密着性が向上するが、重合体鎖に結合しているカルボキシル基やアミノ基の場合、活性が弱く、これらを硬化触媒のかわりに使用して硬化させようとしても良好な特性の硬化物が得られない。

さらに、本発明の塗料用組成物において、主成分であるアクリル系共重合体（A）には、アルコキシシリル基含有共重合体を分散安定剤樹脂として用い、非水系ディスパージョン重合で得られる非水系重合体粒子（NAD）を添加することができる。この成分は、極少量の添加で塗料組成物の低粘度化、ハイソリッド化

を達成でき、さらに硬化塗膜の耐衝撃性を向上させることができる。上記添加成分である非水系重合体粒子（NAD）の製造において用いられる単量体はアクリル系共重合体（A）に使用される単量体を用いることができる。

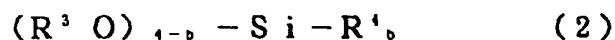
前記アクリル系共重合体（A）は、たとえば特開昭54-36395号公報、特開昭57-55954号公報などに記載のヒドロシリル化法または反応性シリル基を含有する単量体を用いた溶液重合法によって製造することができるが、合成の容易さなどの点から反応性シリル基を含有する単量体を用い、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ系ラジカル重合開始剤を用いた溶液重合法によって製造することがとくに好ましい。

前記溶液重合法に用いられる溶剤は、非水系のものであればよく、とくに制限はないが、たとえばトルエン、キシレン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサンなどの炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどの酢酸エステル類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類；セロソルブアセテートなどのエーテルエステル類；メチルエチルケトン、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン、メチルイソブチルケトン、アセトンなどのケトン類；メタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、イソブタノール、ヘキサノール、オクタノールなどのアルコール類が挙げられる。

また、前記溶液重合の際には、必要に応じて、たとえばN-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、*n*-ブチルメルカプタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $(CH_3O)_3Si-S-S-Si(OCH_3)_3$ 、 $(CH_3O)_3Si-S-S-Si(OCH_3)_3$ などの連鎖移動剤を単独または2種以上併用することにより、得られるアクリル系共重合体（A）の分子量を調整してもよい。とくに、たとえば γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのアルコキシシリル基を分子中に有する連鎖移動剤を用いた場合には、アクリル系共重合体（A）の末端に反応性シリル基を導入することができるので好ましい。かかる連鎖移動剤の使用量は、用いる重合成分全量の0.05～10%、なかんづく0.1～8%であることが好ましい。

本発明においては、前述のアクリル系共重合体（A）と共に、本発明の組成物

から形成される塗膜の耐汚染性を向上させると共に、該塗膜と被塗物との密着性を向上させるための成分である、一般式(2)：



(式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 b は0または1を示す)で表されるシリコン化合物をアルコール系溶剤中、酸性条件下で加水分解した化合物(B) 2～70重量部(以下、シリコン化合物の部分加水分解縮合物(B)という)が使用される。シリコン化合物の部分加水分解縮合物(B)をアクリル系共重合体(A)と混合させたものは常温硬化性および加熱硬化性を有する組成物となり、該組成物を用いて形成される塗膜は優れた耐汚染性を有するが、該塗膜が優れた耐汚染性を有する理由はまだ定かには判明していない。おそらくアクリル系共重合体(A)とシリコン化合物(B)との相対的硬化速度の違いと相溶性に起因し、表面硬度および親水性が向上することが影響しているものと考えられる。

前記一般式(2)において、 R^3 は炭素数1～10、好ましくはたとえばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基などの炭素数1～4のアルキル基、アリール基、好ましくはたとえばフェニル基などの炭素数6～9のアリール基およびアラルキル基、好ましくはたとえばベンジル基などの炭素数7～9のアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基である。

前記アルキル基の炭素数が10を超える場合には、シリコン化合物の部分加水分解縮合物(B)の反応性が低下するようになる。また、 R^3 が前記アルキル基、アリール基、アラルキル基以外の場合にも反応性が低下するようになる。

また、前記一般式(2)において、 R^4 は炭素数1～10、好ましくは R^3 と同様の炭素数1～4のアラルキル基、アリール基、好ましくは R^3 と同様の炭素数6～9のアリール基およびアラルキル基、好ましくは R^3 と同様の炭素数7～9のアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素である。

前記一般式(2)において、 $(R^3 O)_{4-b}$ は4-bが3以上になるように、す

なわち b が 0 ～ 1 になるように選ばれるが、本発明の組成物から形成される塗膜の硬化性が向上するという点からは、 b が 0 であるのが好ましい。

一般式 (2) 中に存在する $(R^3 O)_n$ の数が 2 個以上の場合、2 個以上含まれる R^3 は同じであってもよく、異なってもよい。

前記シリコン化合物の具体例としては、たとえばテトラメチルシリケート、テトラエチルシリケート、テトラ n -プロピルシリケート、テトラ i -プロピルシリケート、テトラ n -ブチルシリケート、テトラ i -ブチルシリケートなどのテトラアルキルシリケート；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリ sec -オクチルオキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシランなどのシランカップリング剤などが挙げられる。

また、前記シリコン化合物の部分加水分解縮合物 (B) の具体例としては、たとえば通常の方法で前記テトラアルキルシリケートやトリアルコキシシランに水を添加し、縮合させて得られるものがあげられ、たとえば MS I 51、E S I 28、E S I 40、HAS-1、HAS-10 (以上、コルコート社製)、MS 51、MS 56、MS 56 S (以上、三菱化学社製) などのテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物や、たとえば AFP-1 (信越化学工業社製) などのトリアルコキシシランの部分加水分解縮合物などが挙げられる。

上記シリコン化合物等 (B) は単独で用いてもよく、2 種類以上併用してもよい。

前記シリコン化合物の部分加水分解縮合物 (B) のうちでは、アクリル系共重合体 (A) との相溶性、得られる本発明の組成物の硬化性が良好で、該組成物を用いて形成される塗膜の硬度に優れるということより汚染物質の付着を制御するという点から、MS I 51、MS 51、MS 56、MS 56 S (テトラメトキシシランの部分加水分解縮合物) や E S I 40 (テトラエトキシシランの部分加水分解縮合物) などのテトラアルコキシシランの部分加水分解縮合物を用いるのが好ましく、特に、重量平均分子量が 1000 より大きい MS 56 のような化合物

が、配合量を低減できる点から更に好ましい。

シリコン化合物の部分加水分解縮合物（B）は前記シリコン化合物および／またはシリコン化合物の部分加水分解縮合物をアルコール系溶剤中、酸性条件下で加水分解してえられる。

なお、前記アルコール系溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコールなどが挙げられる。

これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。これらのうちでは、メタノール、エタノール、イソプロパノールが安定性向上の点から好ましい。

前記酸性条件下とは（1）酸性物質を添加する、（2）陽イオン交換樹脂で処理するような条件を指す。

（1）酸性物質とは塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、亜硫酸、などの無機酸；モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノオクチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、ジデシルホスフェートなどのリン酸エステル；ギ酸、酢酸、マレイン酸、アジピン酸、しゅう酸、コハク酸などのカルボン酸化合物；ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、2-ナフタレンスルホン酸などのスルホン酸化合物などが挙げられる。

これらの中では酸処理後に酸を除去しやすい点から比較的沸点が低い塩酸、硝酸、亜硫酸、ギ酸が好ましい。

（2）陽イオン交換樹脂とは、例えば、アンバーリスト15（ローム・アンド・ハース社製）、デュオライトC-433（住友化学工業社製）等が挙げられる。陽イオン交換樹脂と水とで処理したのちは、濾過やデカンテーションなどにより陽イオン交換樹脂を除去するのが好ましい。

前記（B）は単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。（B）成分の具体例としてはHAS-1（コルコート社製）などが挙げられる。

これらのシリコン化合物の部分加水分解縮合物（B）には事前に脱水剤としてオルト酢酸メチルを加えておくことが、（A）成分と配合した後の貯蔵安定性などの点より好ましい。

本発明の組成物には、また、アクリル系共重合体（A）およびシリコン化合物

など（B）に対して架橋剤としてイソシアナート基を2個以上有する化合物（C）が含有される。

前記イソシアナート基を2個以上有する化合物としては、脂肪族系もしくは芳香族系のものが挙げられる。

脂肪族系多官能性イソシアナートの具体例として、常温硬化用でヘキサメチレンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタン4, 4'-イソシアナート、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ジイソシアナート、イソフォロンジイソシアナートがあり、構造としては単量体、ビュレット型、ウレジオ型、イソシアヌレート型がある。

加熱硬化用としてはブロックタイプのものがある。そのブロック剤としてはメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、シクロヘキシルアルコール、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*p*-tert-ブチルフェノール、チモール、*p*-ニトロフェノール、 β -ナフトールなどがある。また、芳香族多官能性イソシアナートとしては、2, 4-トリレンジイソシアナート、2, 6-トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ポリメチレン-ポリフェニル-ポリイソシアナート、などがある。これにも、ビュレット型、ウレジオ型、イソシアヌレート型がある。

これらの化合物は、2種以上混合して用いても差し支えない。

イソシアナート化合物とともに配合する硬化触媒としては有機金属化合物が使用される。その中では、錫系化合物が塗膜の硬化性の点から優れている。また、貯蔵安定性と硬化活性を考慮して分子内にS原子を有する化合物およびアルミキレート化合物が更に好ましい。

前記錫系化合物の具体例としては、ジオクチル錫ビス（2-エチルヘキシルマレート）、ジオクチル錫オキサイドまたはジブチル錫オキサイドとシリケートとの縮合物、ジブチル錫ジオクトエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジステアレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫ビス（エチルマ

レート)、ジブチル錫ビス(ブチルマレート)、ジブチル錫ビス(2-エチルヘキシルマレート)、ジブチル錫ビス(オレイルマレート)、スタナスオクトエート、ステアリン酸錫、ジ-n-ブチル錫ラルレートオキシサイドがある。また、分子内にS原子を有する錫系化合物としては、ジブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、ジオクチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、オクチルブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプトプロピオネート、ジブチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート、ジオクチル錫ビスイソオクチルチオグルコレート、オクチルブチル錫ビスイソオクチルチオグルコレートなどが挙げられる。

前記錫系化合物のうちでは、分子内にS原子を有する化合物が、イソシアナートを配合した場合の貯蔵安定性および可使時間が良好であることから好ましく。特に、ジブチル錫ビスイソノニル-3-メルカプト、ジブチル錫ビスイソオクチルチオグルコレートが硬化性と貯蔵安定性、可使時間のバランスの点から好ましい。

前記アルミキレート化合物としては、エチルアセトアセートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス（アセチルアセトナート）、アルミニウムモノアセチルアセトネートビス（エチルアセトナート）、アルキルアセチルアセトアルミニウムジイソプロピレートなどがあげられる。

前記アルミキレート化合物としては、アルミニウムトリス（エチルアセトアセテート）とアルミニウムトリス（アセチルアセトナート）がイソシアナートと配合した場合の貯蔵安定性および可使時間のバランスが良好で、塗膜の接触角が小さくなるという点から好ましい。

前記硬化触媒（D）は単独でもよく、また、異なるタイプのものまたは同じタイプのものを２種類以上併用してもよい。

前記メルカプト基含有炭化水素および／またはメルカプトシラン（E）としては、n-ドデシルメルカブタン、t-ドデシルメルカブタン、n-ブチルメルカブタン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 α -メルカプトメチルペンタメチルジシロキサン、 γ -メルカプトプロピルペンタメチルジシロキサン、 γ -メルカプトプロピルトリス（

トリメチルシロキシ) シラン、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}-\text{S}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{S}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、などが挙げられるが、入手しやすさおよびイソシアナート(C)、有機金属化合物(D)と配合した場合の貯蔵安定性の点から、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランや γ -メルカプトプロピルトリエトキシシランが好ましい。これらは、単独または2種類以上併用することができる。また、上記混合物をアクリル共重合体(A)に配合した場合の可使時間も延長させることができる。

前記アクリル系共重合体(A)、シリコン化合物等(B)、イソシアナート化合物(C)および硬化触媒(D)の配合割合は、アクリル系共重合体(A) 100部に対して、シリコン化合物(B)が2~70部、イソシアナート化合物(C)が0.1~50部、硬化触媒(D)が0~20部、メルカプト基含有炭化水素および/またはメルカプトシラン(E)が0~20部になるように調整される。これらの成分のうち、(A)成分と(B)成分との相溶性を向上させるため、(A)の重合時に(B)を加えること、さらに、(A)に(B)をホットブレンドすることができる。

前記シリコン化合物の部分加水分解縮合物(B)の使用量は(A)成分100重量部に対して2~70重量部、好ましくは2~50重量部、更に好ましくは2~30重量部である。

シリコン化合物の部分加水分解縮合物(B)の使用量は(A)成分100(B)の使用量が2部未満の場合には、得られる組成物を用いて形成した塗膜の硬化性や耐汚染性の改良効果が不十分になり、また、70部をこえると塗膜の表面光沢などの外観性が低下したり、クラックなどが発生したりするようになる。

また、イソシアナート化合物(C)が0.1部未満の場合には、得られる組成物の硬化性が低下するようになり、また50部を超えると、該組成物を用いて得られた塗膜に未反応のイソシアナート化合物あるいはイソシアナート基が残存し、塗り重ね時にちぢみを生じる原因となる他、塗膜表面の水との接触角が低下し難くなり、耐汚染性の改良に悪影響を与える。

さらに、硬化触媒(D)の量が20部を超えると、該組成物を用いて形成した塗膜の表面光沢など外観性の低下傾向が認められるので好ましくない。

前記シリコン化合物（B）の配合量は3～60部が好ましく、さらに好ましくは、5～50重量部である。

前記イソシアナートの配合量化合物の配合量としては、耐溶剤性、耐衝撃性、耐汚染性のバランスの点から、0.5～40部が好ましく、さらに好ましくは1～30重量部であり、特に好ましくは、2～20重量部である。

また、硬化触媒（D）の配合量としては0.2～13部が好ましく、0.5～10部が好ましく、0.5～5部がさらに好ましい。

さらに、メルカプト基含有炭化水素および／またはメルカプトシラン（E）の配合量としては0.2～10部が好ましく、0.5～5部がさらに好ましい。

前記組成物の配合形態については、アクリル系共重合体（A）とシリコン化合物（B）を混合、イソシアナート化合物（C）と硬化触媒（D）を混合した、2液の配合形態；また、アクリル系共重合体（A）、シリコン化合物（B）および硬化触媒（D）を混合したものと、イソシアナート（C）との2液の配合形態；さらに、イソシアナート成分にブロックタイプのものを使用した場合には、アクリル系共重合体（A）、シリコン化合物（B）、イソシアナート化合物（C）および硬化触媒（D）を混合した1液の配合形態が可能である。

本発明の上塗り塗料用硬化性組成物は、アクリル系共重合体（A）、シリコン化合物の部分加水分解縮合物（B）、イソシアナート化合物（C）、硬化触媒（D）、メルカプト基含有炭化水素および／またはメルカプトシラン（E）を例えば攪拌機などを用いて均一な組成物となるように攪拌、混合することによって得ることができるが、アクリル系共重合体（A）およびシリコン化合物等（B）には、さらに脱水剤を配合することによって、組成物の保存安定性を長期間にわたって優れたものにすることができる。

前記脱水剤の具体例としては、たとえばオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸トリメチル、オルトプロピオン酸トリエチル、オルトイソプロピオン酸トリメチル、オルトイソプロピオン酸トリエチル、オルト酪酸トリメチル、オルト酪酸トリエチル、オルトイソ酪酸トリメチル、オルトイソ酪酸トリエチルなどの加水分解性エステル化合物；または、ジメトキシメタン、1，1－ジメトキシエタン、1，1－ジメトキ

シプロパン、1, 1-ジメトキシブタン；または、エチルシリケート（テトラメトキシシラン）、メチルシリケート（テトラメトキシシラン）、メチルトリメトキシシランなどが挙げられる。この中では、脱水効果の点から、オルト酢酸メチルが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

前記脱水剤は、（A）成分と（B）成分の合計100部に対して200部以下好ましくは100部以下、さらに好ましくは50部以下で使用する。

また、アクリル系共重合体（A）を重合する前の成分に加えてもよく、アクリル系共重合体（A）の重合中に加えてもよく、また、得られたアクリル系共重合体（A）とそのほかの成分との混合時に加えてもよく特に制限はない。

前記脱水剤はシリコン化合物またはシリコン化合物の部分加水分解縮合物をアルコール系溶剤中、酸性条件下で加水分解した後に、加えておくことが好ましい。

前記脱水剤の配合量には特に限定はないが、通常アクリル系共重合体（A）またはシリコン化合物の部分加水分解縮合物の樹脂固形分100部に対して脱水剤およびアルキルアルコールの合計量が0.5～20部程度、なかんづく2～10部程度であるのが好ましい。

また、本発明の上塗り塗料用硬化性組成物には、通常塗料に用いられるたとえば酸化チタン、群青、紺青、亜鉛華、ベンガラ、黄鉛、鉛白、カーボンブラック、透明酸化鉄、アルミニウム粉などの無機顔料、アゾ系顔料、トリフェニルメタン系顔料、キノリン系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料などの有機顔料などの顔料；希釈剤、紫外線吸収剤、光安定剤、タレ防止剤、レベリング剤などの添加剤；ニトロセルロース、セルロースアセテートブチレートなどの繊維素；エポキシ樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、塩素化ポリプロピレン、塩化ゴム、ポリビニルブチラール、ポリシロキサンなどの樹脂などを適宜加えてもよい。

本発明の上塗り塗料用硬化性組成物は、たとえば浸漬、吹き付け、刷毛などを用いた塗布などの通常の方法によって被塗物に塗布され、通常、常温でそのまま、または30℃程度以上で焼き付けて硬化せしめる。

本発明の上塗り塗料用硬化性組成物は、たとえば金属、セラミックス、ガラス、セメント、窯業系成形物、無機質板、プラスチック、木材、紙、繊維などからな

る建築物、家電用品、産業機器などの上塗り用の塗料として好適に使用される。

本発明の上塗り塗料用硬化性組成物は複層塗膜として用いられる場合がほとんどである。その場合、下塗りとしては、エポキシ系の浸透性シーラー、アクリルゴム系防水塗料、アクリルエマルジョン、フィラーを含有する反応性エポキシエマルジョン等がある。また、下塗りや中塗りとして通常上塗りとして用いられるアクリル塗料、ウレタン塗料、フッ素樹脂塗料、アクリルシリコン塗料を上塗りとの密着性や耐衝撃性の向上、下塗りに対する追従性を向上させて耐久性（割れ等の防止）の確保を目的に用いることが出来る。また、上記アクリル塗料、ウレタン塗料、フッ素樹脂塗料、アクリルシリコン塗料はこれまで述べてきたようなシリケート成分を含有する低汚染タイプを使用する場合もある。

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の上塗り塗料用硬化性組成物を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

製造例 1（アクリル共重合体（A）の製造）

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素ガス導入管および滴下ロートを備えた反応器にキシレン 40 部を仕込み、窒素ガスを導入しつつ 110℃に昇温した。その後、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 10 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 5 部、メチルメタクリレート 25 部、*n*-ブチルメタクリレート 45 部、*n*-ブチルアクリレート 14 部、アクリルアミド 1 部、キシレン 18 部および 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 1 部からなる混合物を滴下ロートにより 5 時間かけて等速滴下した。

滴下終了後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.1 部およびトルエン 8 部を 1 時間かけて等速滴下した後、110℃で 2 時間熟成してから冷却し、樹脂溶液にキシレンを加えて樹脂固形分濃度が 50% のアクリル共重合体（A）-1 を得た。

得られたアクリル共重合体（A）-1 の平均分子量は 15000 であった。

製造例 2（アクリル共重合体（A）の製造）

製造例1において、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン10部を13部に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部を10部に、メチルメタクリレート25部を44部に、*n*-ブチルアクリレート14部を32部に変更し、*n*-ブチルメタクリレートを用いなかったほかは製造例1と同様にして樹脂固形分濃度が50%のアクリル系共重合体(A)-2を得た。得られたアクリル系共重合体(A)-2の数平均分子量は15000であった。

製造例3 (アクリル系共重合体(A)の製造)

製造例1において、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシラン10部を45部に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート5部を20部に、メチルメタクリレート25部を10部に、*n*-ブチルアクリレート14部を10部に、*n*-ブチルメタクリレート45部を14部に、アゾビスイソブチロニトリル1部を2部に変更し、製造例1と同様にして樹脂固形分濃度が50%のアクリル系共重合体(A)-3を得た。得られたアクリル系共重合体(A)-3の数平均分子量10000であった。

製造例4 (アクリル系共重合体(A)の製造)

製造例1において、はじめにキシレンを31部仕込み、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシランを13.6部、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを5部、メチルメタクリレート14.2部、*n*-ブチルアクリレートを22.3部、スチレンを14部、アクリルアミドを0.9部、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを3.8部、キシレンを14部からなる混合物を5時間かけて滴下した。

滴下終了後、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.2部、キシレン4部、トルエン4部からなる混合物を1時間かけて等速滴下した。得られた反応物の樹脂固形分濃度は63%で、そのアクリル共重合体(A)-4の数平均分子量は6000であった。

製造例5 (アクリル共重合体(A)の製造)

製造例4において、 γ -メタクロキシプロピルトリメトキシシランを16部、PLACCEL FM-1（ダイセル化学製）を18.1部、メチルメタクリレート21.5部、*n*-ブチルメタクリレート25部、*n*-ブチルアクリレートを9.4部、スチレンを10部、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを4部、V-59（和光純薬工業社製）を1.7部、キシレンを9部、トルエンを5部からなる混合物を5時間かけて等速滴下した。

滴下終了後、V-59を0.3部、キシレン4部、トルエン4部からなる混合物を1時間かけて等速滴下した。得られた反応物の樹脂固形分濃度は63%で、アクリル共重合体（A）-5の数平均分子量は3800であった。

実施例1

製造例1で得られたアクリル系共重合体（A）-1の樹脂固形分100部に対し、シリコン化合物等（B）としてMS56（三菱化学社製のテトラメトキシシランの部分加水分解縮合物）10部を加えた混合液に、顔料として酸化チタン（CR-95、石原産業社製）40部を添加し、ガラスビーズを用いてペイントコンディショナーで2時間分散させ、固形分濃度が60%の白エナメルを得た。得られた白エナメルにイソシアナート化合物としてヘキサメチレンジイソシアナート（C）-1およびS原子含有錫系触媒（D）としてジブチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート（D）-1を各々アクリル共重合体（A）-1の樹脂固形分100部に対して1部、6部になるように（C）-1と（D）-1を予め混合しておき、添加した。さらに、シンナーを添加して攪拌機を用いて5分間攪拌して、固形分濃度が45%の組成物を得た。

得られた組成物を、鋼板上にエポキシ中塗り（VトップH中塗り；大日本塗料社製）を乾燥膜厚で40～60 μ mで塗装したものの上に1 day 1 coatで乾燥膜厚20～30 μ mで塗装してサンプルとした。このサンプルにカッターで基材にまで達する傷を入れ、上塗り塗装後1日、2日、3日、6日、10日、14日目に刷毛でエポキシ中塗りを塗装し、各期間での塗膜の状態を観察、ちぢみ等がないことを確認した。

得られた塗膜の表面状態、光沢、耐汚染性、耐候性、接触角、密着性、中塗り

リコート時のちぢみについては以下の方法に従って評価した。

(イ) 表面状態

塗膜表面を目視にて観察し、以下の評価基準に基づいて評価した。

(評価基準)

A : ひび割れが全く認められず、表面状態が良好である。

B : 部分的に微小のひび割れが認められる。

C : 全体にひび割れが認められる。

(ロ) 光沢

塗膜表面の光沢を J I S K 5400 に準拠して G M 268 光沢計 (ミノルタ社製) を用いて測定した。(60° 光沢)

(ハ) 耐汚染性 (ΔL 値)

形成直後の塗膜表面および大阪摂津市の屋外で3ヶ月間放置 (屋外曝露) 後の塗膜表面の色彩を C R - 300 色差計 (ミノルタ製) を用いて各々測定し、得られた L 値 (明度) からその差 (ΔL 値) を求めた。

(ニ) 耐候性 (光沢保持率)

サンシャインウェザオメーターを用い、形成直後の塗膜表面および2000時間経過後の塗膜表面の光沢をそれぞれ測定し、2000時間経過後の光沢保持率 (%) を求めた。

(ホ) 接触角

形成直後の塗膜表面の水との静的接触角を接触角測定器 (協和界面科学株式会社製 C A - S 150 型) で測定した。

(ヘ) 密着性

鋼板に市販の V トップ H 中塗り塗料 (大日本塗料社製) を塗装し、翌日に上塗り塗料を塗装した。室温 (23°、湿度55%) で1日養生後の密着性を J I S K 5400 に準拠して碁盤目密着性を測定することにより評価した。

(評価結果)

10 : 100 / 100

8 : 80 / 100

6 : 60 / 100

4 : 40 / 100

2 : 20 / 100

0 : 0 / 100

(ト) ちぢみ

中塗りリコート時のちぢみについては、以下の基準で評価した。

(評価基準)

○ : 塗膜に異常が見られない。

△ : カッティングを入れた部分のみにちぢみが発生。

× : リコート部全面にちぢみが発生。

(チ) 耐衝撃性

耐衝撃性評価は、70×150×4.0mmの鋼板を250番のサンドペーパーで研磨して上塗りを20～30μmで塗布し、23℃×55RH、%で7日間養生後、サンシャインウェザオメーターで48時間試験した後、塗膜を乾燥し、DuPont衝撃試験を実施し、塗膜の異常の有無を確認した。

結果をまとめて表2に示す。

実施例2～9、13および実施例1～3

組成を表1に示した他、実施例1と同様にして固形分濃度60%の白エナメルを調整し、この白エナメルから固形分濃度45%の組成物を得た。

実施例10～12および実施例4、5組成を表1に示すようなクリアーで実施した。

実施例2～9、13および比較例1～3得られた組成物を鋼板上にエポキシ中塗り(VトップH中塗り;大日本塗料製)上に乾燥膜厚が20～30μmになるようにエアースプレーで塗装し、表1に示す硬化条件で養生させて塗膜を形成した。また、比較例1、2には、基材およびエポキシ中塗りに対する密着性確保の目的でビスフェノールA型2官能エポキシ化合物(エピコート828;油化シェルエポキシ社製)とγ-アミノプロピルトリエトキシシランの1:2(モル比)の反応物およびアミノエチルアミノプロピルトリメトキシシランをアクリル共重合体(A)の樹脂固形分100部に対してそれぞれ2部、0.8部配合している。

実施例1に示す評価法で塗膜の評価を行い、その結果を表2にまとめて示す。

実施例10～12および比較例4、5

製造例4、5で得られたアクリル共重合体(A)－4、(A)－5に対し、表1に示したようなシリコン化合物とイソシアナート(C)とを配合した。全樹脂固形分100部に対し、チバガイギー(株)社製Tinuvin384を2部とTinuvin123を1部、そしてレベリング剤(楠本化成社製L－1984－50)を0.4部加えた。この混合物をキシレンで希釈してフォードカップで約20～25秒の粘度に調整し、トップコート用のクリアー塗料とした。

また、脱脂および磷酸化成処理した軟鋼板に、自動車用エポキシアミド系カチオン電着プライマーおよび中塗りサーフェーサーを塗装した塗板を試験片として用い、その上に市販のベースコート塗料(日本ペイント社製、スーパーラックF50白)を塗装した。ベースコート塗布後、5分間セッティングし、そして140℃で20分間焼き付けた。その時、ベースコートの膜厚は15 μ mであった。次に、#800サンドペーパーで水研磨した上、上記トップコート用クリアー塗料に表1で示した硬化触媒(D)成分を加え混合した塗料を塗装した。5分間セッティングし、そして70℃で30分焼き付けた。その後塗板を23℃、相対湿度55%で5日間養生し、表面に硬化物(塗膜)を得た。この時トップコートの膜厚は40 μ mであった。

実施例1に示す評価法で塗膜の評価を行い、その結果を表2にまとめて示す。

表1

番号		組成(部)					硬化条件	
		アクリル系共重合体 (A)	シリコン化合物等 (B)	イソシアネート化合物 (C)	硬化触媒 (D)	ポロブリン (E)	温度 (°C)	期間
実 施 例	1	(A)-1(100)	MS56(5)	(C)-1(5)	—	—	140	20分
	2	(A)-1(100)	MS56(10)	(C)-1(4)	(D)-1(1)	—	23	7日
	3	(A)-2(100)	MS56(5)	(C)-2(6)	(D)-2(0.5)	—	140	20分
	4	(A)-3(100)	MS56(15)	(C)-3(12)	(D)-3(1)	—	140	20分
	5	(A)-1(100)	MS56(20)	(C)-1(3)	(D)-1(1.5)	(E)- 1(0.5)	23	7日
	6	(A)-2(100)	MSI51(30)	(C)-4(7)	(D)-2(2)	(E)- 2(1.0)	23	7日
	7	(A)-3(100)	ESI40(20)	(C)-1(15)	(D)-2(0.8)	—	23	7日
	8	(A)-2(100)	MSI51(10) ESI40(20)	(C)-1(5)	(D)-1(1.5)	—	23	7日
	9	(A)-3(100)	MS56(10)	(C)-5(17)	(D)-3(2)	(E)- 1(0.8)	140	20分
	10	(A)-4(100)	MS56(10)	(C)-1(5)	(D)-1(1)	—	70	30分
	11	(A)-4(100)	MS56(5)	(C)-5(8)	(D)-4(0.5)	—	70	30分
	12	(A)-5(100)	MS56(5)	(C)-1(5)	(D)-1(1)	—	70	30分
	13	(A)-1(100)	MS56(10)	(C)-1(5)	(D)-4(1)	—	23	7日
比 較 例	1	(A)-1(100)	—	—	D-4(1)	(E)- 2(0.8)	23	7日
	2	(A)-2(100)	MS56(10)	—	D-1(1.5)	(E)- 1(0.5)	23	7日
	3	(A)-3(100)	MSI51(90)	(C)-1(13)	D-2(2)	—	23	7日
	4	(A)-4(100)	—	(C)-1(5)	D-1(1)	—	70	30分
	5	(A)-5(100)	MSI51(5)	—	D-1(1)	—	70	30分

表 2

番号		塗膜の特性							
		表面 状態	光沢	耐汚 染性 (ΔL)	耐候性 (光沢保 持率)(%)	接触角	密着性	ちぢみ	耐衝撃性 (DuPont 衝撃性)
実 施 例	1	A	91	-1.7	85	68°	10	△	1 kg × 50cm
	2	A	89	-1.0	92	60°	10	○	1 kg × 50cm
	3	A	87	-1.5	89	64°	10	○	1 kg × 50cm
	4	A	86	-0.9	90	58°	10	○	1 kg × 50cm
	5	A	90	-0.7	92	55°	10	○	1 kg × 50cm
	6	A	84	-1.9	90	68°	10	○	1 kg × 50cm
	7	A	85	-1.8	88	69°	10	○	1 kg × 50cm
	8	A	86	-1.7	90	67°	10	○	1 kg × 50cm
	9	A	90	-0.9	92	56°	10	○	1 kg × 50cm
	10	A	85	-1.4	91	68°	10	○	—
	11	A	87	-1.3	92	67°	10	○	—
	12	A	83	-1.7	89	69°	10	○	—
	13	A	88	-1.0	92	58°	10	○	1 kg × 50cm
比 較 例	1	A	86	-8.9	87	90°	10	×	300 g × 50cm
	2	A	85	-1.0	90	58°	10	×	300 g × 50cm
	3	C	60	-1.3	89	65°	10	○	1 kg × 50cm
	4	A	86	-7.9	88	89°	—	—	—
	5	B	70	-1.2	90	68°	—	×	—

実施例 1 ～ 1 3 および比較例 1 ～ 5 で配合されている組成物は以下の通りである。

イソシアナート化合物 (C)

(C)-1 ; ヘキサメチレンジイソシアナート

(C)-2 ; ヘキサメチレンジイソシアナートのフェノールでのブロック体

(C)-3 ; 2、4 - トリレンジイソシアナート

(C)-4 ; キシレンジイソシアナート

(C)-5 ; イソフォロンジイソシアナート

硬化触媒 (D)

(D)-1 ; ジブチル錫ビスイソオクチルチオグリコレート

(D)-2 ; ジブチル錫ビスイソノニル - 3 - メルカプトプロピオネート

(D)-3 ; アルミニウムトリス (エチルアセテート)

(D)-4 ; ジブチル錫ビスブチルマレート

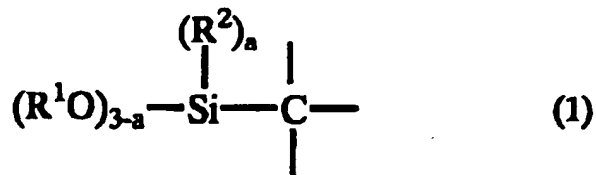
メルカプト基含有炭化水素および/またはメルカプトシラン (E)

(E)-1 ; γ - メルカプトプロピルトリメトキシシラン

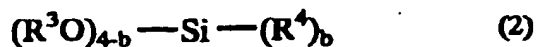
(E)-2 ; n - ドデシルメルカブタン

請求の範囲

1. 下記一般式(1)；



(式中、 R^1 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は水素原子または炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 a は0～2の整数を示す)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基および水酸基を含有するアクリル系共重合体(A) 100重量部に対して、下記一般式(2)



(式中、 R^3 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 R^4 は炭素数1～10のアルキル基、アリール基およびアラルキル基から選ばれた1価の炭化水素基、 b は0または1を示す)で表されるシリコン化合物および／またはその部分加水分解縮合物(B) 2～70重量部と、架橋剤としてイソシアナート基を2個以上含有する化合物(C) 0.1～50重量部とを配合してなる上塗り塗料用硬化性組成物。

2. アクリル系共重合体(A)が、分子内に一般式(1)で表される炭素原子に結合した反応性シリル基を含有する単量体単位を3～90重量%含有する共重合体である請求の範囲1記載の上塗り塗料用硬化性組成物。

3. アクリル系共重合体(A)が、重合成分としてn-ブチルメタクリレート単位を含有する共重合体である請求の範囲1または2記載の上塗り塗料用硬化性

組成物。

4. 請求の範囲1記載の上塗り塗料用硬化性組成物に対して、有機金属系化合物(D)を硬化触媒として0～20重量部配合してなる上塗り塗料用硬化性組成物。

5. 前記有機金属系化合物(D)が、有機錫系化合物である請求の範囲1～4のいずれか記載の上塗り塗料用硬化性組成物。

6. 前記有機金属系化合物(D)が、分子内にS原子を含有する錫系化合物である請求の範囲1～4のいずれか記載の上塗り塗料用硬化性組成物。

7. 前記有機金属系化合物(D)が、アルミキレート系化合物である請求の範囲1～4のいずれか記載の上塗り塗料用硬化性組成物。

8. 請求の範囲5または6記載の上塗り塗料用硬化性組成物に対して、更に、メルカプト基含有炭化水素および／またはメルカプトシラン(E)を配合してなる上塗り塗料用硬化性組成物。

9. 請求の範囲1～8のいずれか記載の上塗り塗料用硬化性組成物を塗布してなることを特徴とする塗装物。

10. メタリック粉末および／または着色顔料を含有する塗料が塗布された塗布面にトップコートクリアー塗料が塗布されてなる塗装物であって、前記トップコートクリアー塗料が、請求の範囲1～8のいずれか記載の上塗り塗料用硬化性組成物を主成分として含有することを特徴とする塗装物。

11. 上塗り塗料用硬化性組成物と顔料との分散物を主成分とする塗料が塗布されてなる塗装物であって、前記上塗り塗料用硬化性組成物が、請求の範囲1～8

のいずれか記載の上塗り塗料用硬化性組成物であることを特徴とする塗装物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01663

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C09D175/00, C09D183/06, B05D7/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C09D175/00-175/16, C09D183/00-183/16, B05D7/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 57-172917, A (Kaneka Corp.), October 25, 1982 (25. 10. 82), Claims ; page 5, upper right column to lower left column ; page 6, lower left column to page 7 (Family: none)	1-11
X	JP, 8-259887, A (Kansai Paint Co., Ltd.), October 8, 1996 (08. 10. 96), Claims (Family: none)	1-11
P, X	JP, 9-249732, A (Nippon Paint Co., Ltd.), September 22, 1997 (22. 09. 97), Claims ; column 5 to column 6, middle part & EP, 796904, A2 & JP, 10-67945, A & JP, 10-67844, A	1-11
A	JP, 4-292674, A (Kansai Paint Co., Ltd.), October 16, 1992 (16. 10. 92), Claims (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search
 July 27, 1998 (27. 07. 98)

 Date of mailing of the international search report
 August 4, 1998 (04. 08. 98)

 Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01663

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 4-318014, A (Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), November 9, 1992 (09. 11. 92), Claims (Family: none)	1-11
A	JP, 62-292820, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), December 19, 1987 (19. 12. 87), Claims (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C09D175/00, C09D183/06, B05D 7/24

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl[°] C09D175/00-175/16, C09D183/00-183/16, B05D 7/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 57-172917, A (鐘淵化学工業株式会社) 25. 10月. 1982 (25. 10. 82) 特許請求の範囲, 第5頁右上欄-左下欄, 第6頁左下欄-第7頁 (ファミリーなし)	1-11
X	J P, 8-259887, A (関西ペイント株式会社) 8. 10月. 1996 (08. 10. 96) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
P, X	J P, 9-249732, A (日本ペイント株式会社) 22. 9月. 1997 (22. 09. 97) 特許請求の範囲, 第5欄-第6欄中段&EP, 796904, A2&J P, 10-67945, A & J P, 10-67844, A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 07. 98

国際調査報告の発送日

04.08.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

橋本 栄和



4 J

8620

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 4-292674, A (関西ペイント株式会社) 16. 10 月. 1992 (16. 10. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 4-318014, A (大日本インキ化学工業株式会社) 9. 11月. 1992 (09. 11. 92) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11
A	JP, 62-292820, A (三洋化成工業株式会社) 19. 1 2月. 1987 (19. 12. 87) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-11